

525246

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/018203 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B32B 27/32
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009248
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 22 日 (22.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-245502 2002 年 8 月 26 日 (26.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP). 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).

(TANIGUCHI, Kouichirou) [JP/JP]; 〒526-8660 滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP). 佐々木 秀樹 (SASAKI, Hideki) [JP/JP]; 〒526-8660 滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP). 木島 正人 (KI-JIMA, Masato) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 3 丁目 2 5 番 2 号 プリヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷口 浩一郎

添付公開書類:

— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED FILM FOR STRETCH PACKAGING

(54) 発明の名称: ストレッチ包装用積層フィルム

(57) Abstract: A laminated film for stretch packaging which is composed of at least three layers, wherein both surface layers comprise as the main component an ingredient (A) which is an ethylene polymer and the at least one interlayer comprises a layer which comprises as the main component a resin composition comprising 30 to 75 wt.% ingredient (B) which is a polypropylene resin having specific properties and regulated stereoregularity, 20 to 60 wt.% ingredient (C) which is a crystalline polypropylene resin having a crystal fusion peak temperature of 120°C or higher, and 5 to 30 wt.% ingredient (D) which is a petroleum resin. The film is satisfactory in storage stability of feed material pellets, packaging efficiency, package finish, elastic recovery, bottom sealability, transparency, etc.

(57) 要約:

本発明は、少なくとも 3 層から構成される積層フィルムであって、両表面層がエチレン系重合体である (A) 成分を主成分とし、中間層の少なくとも 1 層が、(B) 成分: 特定性質を有する立体規則性が制御されたポリプロピレン系樹脂 30~75 重量%、(C) 成分: 結晶融解ピーク温度が 120℃以上である結晶性ポリプロピレン系樹脂 20~60 重量% 及び (D) 成分: 石油樹脂類 5~30 重量% 含有する樹脂組成物を主成分とする層からなるストレッチ包装用積層フィルムである。

本発明のフィルムは、原料ペレットの保管安定性、包装作業性、包装仕上がり、弾性回復性、底シール性、透明性等が良好である。

WO 2004/018203 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

ストレッチ包装用積層フィルム

技術分野

本発明は、食品包装用に好適に用いられるストレッチ包装用積層フィルム、特に塩素を含まない材料やポリ塩化ビニル用可塑剤を含まない材料からなるストレッチ包装用積層フィルムに関する。

背景技術

従来から青果物、精肉、惣菜等を軽量トレーに載せてフィルムでオーバーラップする、いわゆるブリパッケージ用のストレッチ包装用フィルムとしては、主にポリ塩化ビニル系のものが使用されてきた。これは包装効率がよく、包装仕上がりも綺麗である等の包装適性の他、パック後のフィルムを指で押す等の変形を加えても元に戻る弾性回復性に優れ、また底シール性も良好であり、しかも輸送陳列中にフィルム剥がれが発生しにくい等、商品価値が低下しないという販売者、消費者の双方に認められた品質の優位性を持っているためである。

しかし、近年、ポリ塩化ビニル系フィルムに対し焼却時に発生する塩化水素ガスや、多量に含有する可塑剤の溶出等が問題視されてきた。このためポリ塩化ビニル系フィルムに代わる材料が種々検討されており、特にポリオレフィン系樹脂を用いた構成のストレッチ包装用フィルムが各種提案されている。近年はストレッチフィルムとして良好な表面特性や透明性、適度な耐熱性や材

料設計の自由度、経済性等の理由から表裏層にエチレン-酢酸ビニル共重合体、中間層に各種ポリプロピレン系樹脂を主成分とした2種3層構成のストレッチ包装用フィルムの検討が活発に行われている。

しかしながら、現在提案されている各種ポリプロピレン系樹脂を主成分としたストレッチフィルムでは、包装作業性、包装仕上がり、弾性回復性、底シール性等の主要な包装適性（自動機、手包装）および経済性も含めた市場での総合的な評価は未だ不満足であるのが実状である。

先に、本発明者らは、分子鎖中に結晶性のブロックと非晶性のブロック部分が混在している立体規則性が制御された軟質ポリプロピレン系樹脂、あるいはこれに石油樹脂類や他のポリプロピレン系樹脂を混合した層を少なくとも1層有し、特定の粘弾性特性を有するポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルムを提案している（例えば、特開2000-44695号公報、特開2000-44696号公報参照）。

しかしながら、特開2000-44695号公報や特開2000-44696号公報に記載されているフィルムにおいては、包装作業性、包装仕上がり、弾性回復性、底シール性といった特性は従来のポリオレフィン系ストレッチ包装用フィルムと比較して優れているものの、原料ペレットの保管安定性が不十分であったり（原料ペレットが保管中や計量・輸送過程でブロッキングする）、フィルムの透明性やパック品の弾性回復性などについては、未だポリ塩化ビニル系フィルムよりも見劣るという問題点があった。

また、メタロセン触媒を用いた特定の立体規則性を有する軟質

ポリプロピレン系樹脂とオレフィン系重合体からなるラップフィルムが開示されている（例えば、特開２００２－４７３８３号公報参照）。

しかしながら、特開２００２－４７３８３号公報に記載されているフィルムにおいては、ストレッチ包装用フィルムとしての透明性、弾性回復性などの特性は比較的良好であるものの、該フィルムでは、フィルムの伸びに対する復元挙動が瞬時的であるため、例えば、自動包装機を用いた包装では、フィルムをトレーの底に折り込むまでのわずかな間にフィルムが復元してしまい、フィルムがうまく張れずにしわが発生しやすくなったり、フィルムのカット性も不十分であるなどの問題点があった。

発明の開示

本発明の目的は、原料ペレットの保管安定性、包装作業性、包装仕上がり、弾性回復性、底シール性、透明性などが良く、さらに経時的安定性および経済性にも優れた非塩素系ストレッチフィルムを提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、立体規則性が制御された特定のポリプロピレン系樹脂と結晶性ポリプロピレン系樹脂および石油樹脂類を混合した樹脂層を中間層とし、両表面層をエチレン系重合体を主成分とする少なくとも３層から構成される積層フィルムとすることにより、包装作業性、包装仕上がり、弾性回復性、底シール性、透明性などといった特性に加え、さらにフィルムの経時的な安定性および経済性にも優れた非塩素系ストレッチフィルムを得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、少なくとも3層から構成される積層フィルムであって、両表面層がエチレン系重合体である（A）成分を主成分とし、中間層の少なくとも1層が下記に示した（B）成分30～75重量%、（C）成分20～60重量%及び（D）成分5～30重量%を含有する樹脂組成物を主成分とする混合樹脂層からなることを特徴とするストレッチ包装用積層フィルムを提供するものである。

（B）成分：下記①及び②の条件を満足する立体規則性が制御されたポリプロピレン系樹脂

① ^{13}C -NMRスペクトルから求められるメソペンタッド分率[mmmm]が0.2～0.7

②ラセミペンタッド分率[rrrr]と $(1 - \text{mmmm})$ が下記の間係を満たす

$$[\text{rrrr} / (1 - \text{mmmm})] \leq 0.1$$

（C）成分：結晶融解ピーク温度が120℃以上である結晶性ポリプロピレン系樹脂

（D）成分：石油樹脂、テルペン樹脂、クマロンーインデン樹脂、ロジン系樹脂、及びそれらの水素添加誘導体の中から選ばれる少なくとも一種の樹脂

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明のストレッチ包装用積層フィルムは、両表面層及び少なくとも1層の中間層から構成される少なくとも3層構成の積層フィルムである。

ここで上記表面層に用いる主成分であるエチレン系重合体（A）は、

低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン及びエチレンを主成分とする共重合体、すなわち、エチレンと、プロピレン、ブテンー１、ペンテンー１、ヘキセンー１、４－メチルペンテンー１、ヘプテンー１、オクテンー１などの炭素数 3 ～ 1.0 の α -オレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステル；及びそのアイオノマー；共役ジエンや非共役ジエンのような不飽和化合物の中から選ばれる一種又は二種以上のモノマーとの共重合体又は多元共重合体、あるいはそれらの混合組成物が挙げられる。エチレン系重合体中のエチレン単位の含有量は、通常 50 重量% を越えるものである。

これらのエチレン系重合体（A）の中では、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体およびエチレンーメタクリル酸エステル共重合体の中から選ばれる少なくとも一種のエチレン系重合体が好ましい。アクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル等が挙げられる。メタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。

また、上記エチレン系重合体（A）の中では、酢酸ビニル単位含有量が 5 ～ 25 重量% で、メルトフローレート（JIS K 7210、190℃、荷重 21.18 N）が 0.2 ～ 10 g / 10 分のエチレンー酢酸ビニル共重合体が最も好ましい。

ここで酢酸ビニル単位含有量が 5 重量% 未満では、得られるフィルム

が硬く、柔軟性や弾性回復性が低下するおそれがあり、また表面粘着性も発現しにくい。一方、25重量%を越えると表面粘着性が強過ぎて巻き出し性や外観が低下し易い。また、メルトフローレートが0.2g/10分未満では、押出加工性が低下するおそれがあり、一方10g/10分を越えると製膜安定性が低下し、厚み斑や力学強度の低下やバラツキ等が生じ易くなるため好ましくない。

上記エチレン系重合体(A)の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラ-ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法等、また、ラジカル開始剤を用いた塊状重合法等が挙げられる。

上記表面層を構成するエチレン系重合体(A)には、必要に応じて各種添加剤、例えば酸化防止剤、防曇剤、帯電防止剤、滑剤、造核剤などを混合することができる。

次に本発明の積層フィルムにおける中間層は、両表面層の間に少なくとも1層有し、下記に示した(B)成分、(C)成分及び(D)成分を含有する樹脂組成物を主成分とする混合樹脂層からなる。

(B)成分：下記①及び②の条件を満足する立体規則性が制御されたポリプロピレン系樹脂

① ^{13}C -NMRスペクトルから求められるメソペンタッド分率[mmmm]が0.2~0.7

②ラセミペンタッド分率[rrrr]と(1-mmmm)が下記の間係を満たす

$$[\text{rrrr} / (1 - \text{mmmm})] \leq 0.1$$

(C) 成分：結晶融解ピーク温度が120℃以上である結晶性ポリプロピレン系樹脂

(D) 成分：石油樹脂、テルペン樹脂、クマロンーインデン樹脂、ロジン系樹脂、及びそれらの水素添加誘導体の中から選ばれる少なくとも一種の樹脂

(B) 成分である立体規則性が制御されたポリプロピレン系樹脂は、前記範囲を満たせばよいが、メソペンタッド分率[mmmm]が0.3～0.6であることが好ましく、ラセミペンタッド分率[rrrr]と(1-mmmm)が、 $[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.08$ であることが好ましく、 $[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.06$ であることがより好ましく、 $[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.05$ であることが特に好ましい。

ここで、(B) 成分である立体規則性が制御されたポリプロピレン系樹脂において、①メソペンタッド分率[mmmm]が0.7を超えると、柔軟性が低下し、組成物を製膜して得られたフィルムがストレッチ包装用フィルムとして要求される特性である包装作業性、包装仕上がり、弾性回復性、底シール性などを確保することができにくくなる。一方、①メソペンタッド分率[mmmm]が0.2未満の場合には、結晶性が低下しすぎるため原料ペレットがブロッキングしやすくなったり、製膜性が低下しやすくなる。また、②ラセミペンタッド分率[rrrr]と(1-mmmm)の関係 $[rrrr / (1 - mmmm)]$ が0.1を超えると原料ペレットのべたつきや保管中におけるブロッキングの原因となる。

本発明で用いる(B) 成分である立体規則性が制御されたポリプロピレン系樹脂を特定する、メソペンタッド分率[mmmm]とは、エイ・ザンベリ(A. Zambelli)等により「Macromol

es, 6, 925 (1973)」で提案された方法に準拠し、 ^{13}C -NMRスペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのメソ分率である。これが大きくなると、立体規則性が高くなることを意味する。

同じくラセミペンタッド分率 $[\text{r r r r}]$ とは、ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのラセミ分率である。 $[\text{r r r r} / (1 - \text{m m m m})]$ は、上記のペンタッド単位の分率から求められ、プロピレン重合体の立体規則性分布の均一さを表す指標である。この値が大きくなると立体規則性分布が広がり、既存触媒系を用いて製造される従来のポリプロピレンのように高立体規則性ポリプロピレン(PP)と非晶性ポリプロピレン(APP)の混合物となり、べたつきが増し製膜性が悪化すると共に透明性が低下することを意味する。

本発明で用いられる(B)成分である立体規則性が制御されたポリプロピレン系樹脂としては、前記特定要件である①及び②を満足するものであればよく、プロピレン以外のコモノマーを2重量%以下の割合で共重合させたものであっても構わない。コモノマーとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、これらの一種又は二種以上を用いて共重合することにより得られた共重合体であってもよい。

なお、前述した立体規則性が制御されたポリプロピレン系樹脂は一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることができる。また、そのメルトフローレート(MFR)(JIS K 7210、230℃、21.18N荷重)は通常0.4~20g/10分、好ましくは0.5

～10g/10分のものが用いられる。

本発明で用いられる(B)成分である立体規則性が制御されたポリプロピレン系樹脂の製造方法としては、前記①及び②の要件を満足するものであればよく、特に限定はない。たとえば、2個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせて得られるメタロセン触媒を用いてプロピレンを重合または共重合する公知の方法(WO 99/67303参照)で好ましく製造することができる。

次に(C)成分である結晶性ポリプロピレン系樹脂は、結晶融解ピーク温度が120℃以上、好ましくは130℃～165℃である結晶性ポリプロピレン系樹脂である。両表面層にエチレン系重合体である(A)成分を主成分として用い、中間層に結晶融解ピーク温度が120℃以上である結晶性ポリプロピレン系樹脂を混合することにより、高温側にヒートシール温度範囲を広げることができる。結晶融解ピーク温度が120℃未満の場合には、ヒートシール温度範囲が小さく、安定して十分なヒートシール温度範囲を得ることが困難となりやすい。また、示差走査熱量計を用いて測定される中間層全体の結晶融解ピーク温度が両表面層より20℃以上高いことが好ましく、30℃以上高いことがより好ましく、特には50℃以上高いことが良い。両表面層と中間層との結晶融解ピーク温度差が20℃未満では、ヒートシール温度の幅が狭くなってしまいうので、実用的なヒートシール特性が得られにくく、ヒートシール時に穴があきやすくなる。

ここで結晶融解ピーク温度が120℃以上である結晶性ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンの単独重合体あるいはプロピレンと共重合可能な他の単量体とのランダム共重合体又はブロック共重合体を挙げることができる。ただし、これらの立体構造には特に制限がなく、

イソタクチック、アタクチック、シンジオタクチックあるいはこれらの混在した構造の重合体でもかまわない。共重合可能な他の単量体としては、エチレンや1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテン等の炭素数4~12の α -オレフィンおよびジビニルベンゼン、1,4-シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、エチリデンノルボルネン等のジエン類等が挙げられるが、これらの二種類以上が共重合されていてもよい。本発明においては、これらのうちエチレンであることが好ましい。ここでランダム共重合体としては、プロピレン-エチレンランダム共重合体やプロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体などが挙げられ、ブロック共重合体としては、プロピレン-エチレンブロック共重合体やリアクタータイプのポリプロピレン系エラストマーなどが挙げられ、具体的な商品としては、出光石油化学(株)の商品名「出光TPO」、(株)トクヤマの商品名「P. E. R.」、チッソ(株)の商品名「NEWCON」、モンテル・エスディー・ケイ・サンライズ(株)の商品名「Catalloy (Adsy 1、Adflex)」、住友化学工業(株)の商品名「EXCELLEN EPX」、三菱化学(株)の商品名「Zelas」等が挙げられる。

これらの中では、透明性、耐熱性、経済性などの点からは、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体が好適に用いられ、低温特性の改良、柔軟性、透明性などの点からは、リアクタータイプのポリプロピレン系エラストマーが好適に用いられる。

なお、これらの結晶性ポリプロピレン系樹脂は一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせる用いることができる。また、そのメルトフローレート(MFR) (JIS K 7210、230℃、21.18N

荷重)は通常0.4~20g/10分、好ましくは0.5~10g/10分のものが用いられる。

(D)成分は、石油樹脂、テルペン樹脂、クマロンーインデン樹脂、ロジン系樹脂、及びそれらの水素添加誘導体の中から選ばれる少なくとも一種の樹脂(以下「石油樹脂類」と表記することがある)である。このような(D)成分は、フィルムの腰やカット性、底折り込み安定性等の包装適性並びに透明性の更なる向上などを目的として有効に作用する。ここで、石油樹脂としては、シクロペンタジエン又はその二量体から得られた脂環式石油樹脂やC₉成分から得られた芳香族石油樹脂、または、脂環式と芳香族石油樹脂の共重合系石油樹脂があり、テルペン樹脂としてはβ-ピネンから得られたテルペン樹脂やテルペン-フェノール樹脂が、また、ロジン系樹脂としては、ガムロジン、ウッドロジン等のロジン樹脂、グリセリンやペンタエリスリトール等で変性したエステル化ロジン樹脂等が例示できる。上記石油樹脂類は色調や熱安定性、相溶性といった面から水素添加誘導体を用いることが好ましい。また、該石油樹脂類は、主に分子量により種々の軟化温度を有するものが得られるが、軟化温度が100~150℃、好ましくは110~140℃にあるものが好適に使用される。具体的には、三井化学(株)の商品名「ハイレツ」、ペトロジン、荒川化学工業(株)の商品名「アルコン」、ヤスハラケミカル(株)の商品名「クリアロン」、出光石油化学(株)の商品名「アイマープ」、トーネックス(株)の商品名「エスコレツ」等の市販品を用いることができる。

次に中間層を構成する混合樹脂層は、前述した(B)成分を30~75重量%、好適には40~65重量%、(C)成分を20~60重量%、好適には25~50重量%及び(D)成分を5~30重量%、好適には

10～20重量%の割合で含有する樹脂組成物を主成分とする層である。

ここで（B）成分の含有量が30重量%未満、あるいは（C）成分の含有量が60重量%を越えると、本発明の主旨である立体規則性が制御されたポリプロピレン系樹脂の特性が希薄になり、得られるフィルムの弾性回復性や柔軟性が低下しやすくなる。一方（B）成分の含有量が75重量%を越えたり、（C）成分の含有量が20重量%未満であると、得られるフィルムが柔軟になりすぎ腰がなく、カット性が低下したり、耐熱性が不十分となり実用的なヒートシール特性が得られにくい。さらに、（D）成分である石油樹脂類の含有量が30重量%を越えると、機械的強度や低温特性が低下しフィルムが破れやすくなったり、経時的に石油樹脂類が表面にブリードし、巻物とした場合にフィルム同士がブロッキングしてしまう等の問題が生じ易い。一方、（D）成分である石油樹脂類の含有量が5重量%未満であると、得られるフィルムの伸びに対する復元挙動が瞬間的であるため、例えば、自動包装機を用いた包装では、フィルムをトレーの底に折り込むまでのわずかな間にフィルムが復元してしまい、フィルムがうまく張れずにしわが発生しやすくなる等の問題が生じ易い。このことから（D）成分である石油樹脂類の好適な含有量は10～20重量%である。

本発明のストレッチ包装用積層フィルムは、表裏層を（H）層、中間層を（M）層と略記すれば、（H）／（M）／（H）の少なくとも3層構成からなるが、中間層は、用途や目的等に応じて2層以上存在しても良い。例えば、（H）／（M1）／（M2）／（H）などの層構成を有することができる。

また、本発明のストレッチ包装用積層フィルムは、積層フィルム全体

として、動的粘弾性測定により周波数 10 Hz 、温度 20°C で測定した貯蔵弾性率 (E') が $5.0 \times 10^7\text{ Pa} \sim 5.0 \times 10^8\text{ Pa}$ 、損失正接 ($\tan \delta$) が $0.2 \sim 0.8$ の範囲にあることが好ましい。

ここで、損失正接 ($\tan \delta$) とは、貯蔵弾性率 (E') に対する損失弾性率 (E'') の比、すなわち損失正接 ($\tan \delta = E'' / E'$) であり、この値が高い温度領域では、材料の損失弾性率 (E'')、すなわち粘弾性特性のうち粘性の寄与率が大きいのことを意味している。この $\tan \delta$ の値および高い値を示す温度領域を評価することにより、ストレッチフィルムを用いた手包装や自動機による各種包装工程におけるフィルムの応力緩和挙動等を判断する大きな目安となる。

ここで、貯蔵弾性率 (E') が、 $5.0 \times 10^7\text{ Pa}$ 未満であると、柔らかくて変形に対し応力が小さすぎるため、作業性が悪く、パック品のフィルムの張りもなく、ストレッチフィルムとして適しにくくなる。一方、 E' が $5.0 \times 10^8\text{ Pa}$ を越えると、硬くて伸びにくいフィルムになり、トレーの変形やつぶれが生じやすい。 E' のより好適な範囲は $8.0 \times 10^7\text{ Pa} \sim 3.0 \times 10^8\text{ Pa}$ である。また、 $\tan \delta$ が 0.2 未満であると、フィルムの伸びに対する復元挙動が瞬間的であるため、フィルムをトレーの底に折り込むまでのわずかな間にフィルムが復元してしまい、フィルムがうまく張れずにしわが発生しやすい。また底部のヒートシール状態も、ストレッチ包装の場合は熱による十分な融着がなされにくいので、包装後、輸送中ないし陳列中に次第に底シールの剥がれを生じやすくなる。また、 $\tan \delta$ が 0.8 を越えると、包装仕上がりは良好であるものの、塑性的な変形を示し、パック品の外力に対する張りが弱すぎて、輸送中ないし陳列中の積み重ね等により、トレー上面のフィルムがたるみ易く、商品価値が低下しやすい。自動包装の

場合には縦に伸びやすいためチャック不良等の問題が生じやすい。 $\tan \delta$ の特に好適な範囲は、0.30～0.60である。

また、本発明の目的を損なわない範囲において、中間層にその他の層（S層とする）、例えば、リサイクル樹脂層を積層挿入してもよく、他の熱可塑性樹脂層、例えば、ガスバリアーを付与するためポリアミド樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリエステル樹脂等を積層挿入してもよい。更には、層間の接着強度を上げるため、接着剤や接着性樹脂層を積層挿入してもよい。

なお、本発明のストレッチ包装用フィルムが2層以上の（H）層、（M）層、（S）層等を有する層構成の場合には、2層以上の（H）層、（M）層、（S）層等はそれぞれ各層の樹脂組成等が同一でも異なってもよい。

なお、一般に本発明のフィルムの厚さは、通常のスストレッチ包装用フィルムとして用いられる範囲、すなわち8～30 μm 程度、代表的には10～20 μm 程度の範囲にある。また積層フィルムにおいて、前述した混合樹脂層の厚みは全体の厚みに対する比が、通常0.2～0.9、好ましくは0.3～0.8であり、具体的には5～20 μm であるのがストレッチ包装用フィルムとしての諸特性および経済性の面から好ましい。

本発明のフィルムは、押出機から材料を溶融押出し、インフレーション成形又はTダイ成形によりフィルム状に成形することにより得られる。積層フィルムは複数の押出機を用いて多層ダイにより共押出するのが有利である。実用的には、環状ダイから材料樹脂を溶融押出してインフレーション成形するのが好ましく、その際のブローアップ比（バブル径／ダイ径）は4以上が好ましく、特に5～7の範囲が好適である。そ

の際の冷却方法としては、チューブの外側から冷却する方法、チューブの外、内面の両面から冷却する方法のどちらでも良い。さらに、ここで得られたフィルムを樹脂の結晶化温度以下に加熱し、ニップロール間の速度差を利用してフィルムの縦方向に1.2～5倍程度に延伸、又はフィルムの縦横両方向に1.2～5倍程度に二軸延伸してもよい。これにより、カット性の改良や熱収縮性の付与などを行うことができる。

本発明のフィルムには、本発明の主旨を超えない範囲で例えば、トリミングロス等から発生するリサイクル樹脂や防曇性、帯電防止性、滑り性、自己粘着性等の性能を付与するために、次のような各種添加剤を表面層及び／又は混合樹脂層に適宜配合することができる。

ここで、各種添加剤としては例えば、炭素数が1～12、好ましくは1～6の脂肪族アルコールと、炭素数が10～22、好ましくは12～18の脂肪酸との化合物である脂肪族アルコール系脂肪酸エステル、具体的には、モノグリセリンオレート、ポリグリセリンオレート、グリセリントリリシノレート、グリセリンアセチルリシノレート、ポリグリセリンステアレート、ポリグリセリンラウレート、メチルアセチルリシノレート、エチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート、プロピレングリコールオレート、プロピレングリコールラウレート、ペンタエリスリトールオレート、ポリエチレングリコールオレート、ポリプロピレングリコールオレート、ソルビタンオレート、ソルビタンラウレート、ポリエチレングリコールソルビタンオレート、ポリエチレングリコールソルビタンラウレート等、ならびに、ポリアルキレンエーテルポリオール、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等、更に、パラフィン系オイル等から選ばれた化合物の少なくとも一種を、各層を構成する樹脂成分100重量部に対して、0.1～

12重量部、好適には1～8重量部配合させるのが好ましい。

実施例

以下に、本発明を実施例でさらに詳しく説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、本明細書中表示されるフィルム及びその材料についての種々の測定値および評価は次のようにして行った。ここで、フィルムの押出機からの流れ方向を縦方向、その直交方向を横方向とよぶ。

(1) メソペンタッド分率[mmmm]、ラセミペンタッド分率[r r r r]

日本電子(株)製のJNM-GSX-270 (^{13}C -核磁気共鳴周波数67.8MHz)を用い、次の条件で測定した。

測定モード: 1H-完全デカップリング

パルス幅: 8.6マイクロ秒

パルス繰り返し時間: 30秒

積算回数: 7, 200回

溶媒: オルトジクロロベンゼン/重ベンゼンの混合溶媒(80/20容量%)

試料濃度: 100mg/1ミリリットル溶媒

測定温度: 130℃

ここで各々のペンタッド分率は、 ^{13}C -核磁気共鳴スペクトルのメチル基領域における分裂ピークの測定により求めた。また、メチル基領域のシグナルの帰属は、A. Zambelli et al (Macromolecules 8, 687, (1975))によった。

(2) (C) 成分の結晶融解ピーク温度(T_m)

パーキンエルマー社製DSC-7を用いて、JIS K 7121に準じて測定した。なお、(B)成分T_mの測定方法は、製造例1において記載した。

(3) 25%伸長時応力

縦方向および横方向からそれぞれ120mm×20mmの短冊状のフィルム試験片を切り出し、チャック間40mm、引張速度200mm/分で引っ張り、25%伸びた際の応力(MPa)を測定した。

(4) 貯蔵弾性率(E')、損失正接(tan δ)

アイティー計測制御(株)製粘弾性測定装置DVA-200を用い、フィルムの横方向について、振動周波数10Hz、昇温速度3℃/分で-50℃から150℃まで測定し、得られたデータから温度20℃での値を表示した。

(5) 原料ペレット保管性

ストックタンクに保管した原料を金属ノズル付きのホース(内径50mm)でブロー吸引し、計量器まで輸送する場合の不具合について下記の基準で評価した。

◎・・・全く問題なし

○・・・わずかに空気輸送が不安定となる

△・・・ブロッキングで輸送や計量に支障が発生する

×・・・経時的に完全に固まってしまう

(6) 包装機適性

幅350mmのストレッチフィルムを用い、自動包装機((株)イシダ製ISHIDA・WminZERO1)により発泡ポリスチレントレイ(長さ200mm、幅150mm、高さ30mm)を包装し、第2表に示す項目について評価した。

(7) 弾性回復性

(6) 包装機適性の評価で使用した発泡ポリスチレントレー（長さ200mm、幅150mm、高さ30mm）を（6）と同様の方法で包装し、この包装体のトレーの中央部分を先端が半球形の棒（半径10mm）で200mm/分の速度で、押し込み、同じ速度で棒を引き上げる操作をする。押し込み深さを変えて、棒を引き上げた後1分後のフィルムに残る押し跡を評価し、完全に押し跡が消える最大押し込み深さを求め、
(◎) 25mmを越える、(○) 20～25mm、(△) 15～20mm未満、(×) 15mm未満として表示した。

(8) 透明性 (H a z e)

ASTM D1003に準じて、得られたフィルムをヘイズメーターにて測定し、(◎) 1.5%未満、(○) 1.5～2.0%未満、(△) 2.0～2.5%未満、(×) 2.5%以上として表示した。

(9) フィルム高温保管安定性

得られたフィルムの巻き物を温度50℃、相対湿度60%の条件の恒温室に20日間保管し、その後の巻き返し性を以下の基準で評価した。

◎・・・全く問題なし

○・・・実用上問題ないがやや剥離が重い

△・・・剥離が重く実用上問題あり

×・・・巻きほどきができない

製造例 1

(1) 触媒の調製及び低結晶性ポリプロピレンの製造

錯体の合成

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -
ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロ

ライドの合成

シュレンク瓶に(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(インデン)のリチウム塩 3.0 g (6.97 mmol) をテトラヒドロフラン (THF) 50 ミリリットルに溶解し -78 °C に冷却した。ヨードメチルトリメチルシラン 2.1 ミリリットル (14.2 mmol) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌した。溶媒を留去しエーテル 50 ミリリットルを加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン) 3.04 g (5.88 mmol) を得た。(収率 84%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン) 3.04 g (5.88 mmol) とエーテル 50 ミリリットルを入れ、これに -78 °C に冷却し *n*-BuLi (ヘキサン溶液 1.54 モル/リットル) を 7.6 ミリリットル (11.7 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌した。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン 40 ミリリットルで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 3.06 g (5.07 mmol) 得た(収率 73%)。 $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, THF-*d*₈) による測定の結果は、: δ 0.04 (s, 18 H, トリメチルシリル), 0.48 (s, 12 H, ジメチルシリレン), 1.10 (t, 6 H, メチル), 2.59 (s, 4 H, メチレン), 3.38 (q, 4 H, メチレン), 6.2 ~ 7.7 (m, 8 H, Ar-H) であった。窒素気流下で前記で得られたリチウム塩をトルエン 50 ミリリットル

ルに溶解した。−78℃に冷却し、ここへ予め−78℃に冷却した四塩化ジルコニウム1.2g(5.1mmol)のトルエン(20ミリリットル)懸濁液を滴下した。滴下後、室温で6時間攪拌した。その反応溶液の溶媒を留去した。得られた残渣をジクロロメタンより再結晶化することにより(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを0.9g(1.33mmol)を得た(収率26%)。¹H-NMR(90MHz, CDCl₃)による測定の結果は、: δ 0.0(s, 18H, -トリメチルシリル), 1.02, 1.12(s, 12H, ジメチルシリレン), 2.51(dd, 4H, メチレン), 7.1~7.6(m, 8H, Ar-H)であった。

プロピレンの重合

攪拌機付き、内容積250リットルのステンレス製反応器にn-ヘプタン37.4リットル/h、トリイソブチルアルミニウム(日本アルキルアルミ社製)19mmol/h、メチルアルミノキサン(アルベマール社製)13.6mmol/h、さらに前記で得た(1,2'-ジメチルシリレン)(2,1'-ジメチルシリレン)-ビス(3-トリメチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド13.6μmol/hで、連続供給した。また、気相部の水素/プロピレンの体積比を0.05に、反応器内の全圧を0.8MPaGに保つようにプロピレンと水素を連続供給した。温度60℃、滞留時間90分で、連続的に重合を行ない、低結晶性ポリプロピレンを生成させた。

後処理

得られた重合溶液に、その中に含まれる重合体に対し、フェノール系酸化防止剤「イルガノックス1010」(チバ・スペシャルティ・

ケミカルズ社製) 500 ppm及びリン系酸化防止剤「イルガフオス 108」(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 1,000 ppmを加え、プレートフィン型ポリマーヒーターを内蔵したフラッシュドラムを2段用い、ジャケット温度220℃にて熔融フラッシングし、溶媒を除去した。

(2) 造粒体の製造

フラッシングした後の熔融樹脂(樹脂温度200℃)をギアポンプで押し出し、回転ドラム式固液分離装置付き水中カッター(PASC-21-HS型, 田辺プラスチック機械社製)を用いて造粒を行なった。切断された樹脂片が固液分離機に到達するまでの時間(造粒体の水中滞留時間)は、水中カッターと固液分離装置とを連結する連結管の長さを調整することにより設定した。このときの造粒体の水中滞留時間は4秒であり、水温は20℃であった。このようにして、低結晶性ポリプロピレン造粒体を得た。

この低結晶性ポリプロピレン造粒体は、 $[mmmm] = 0.45$ 、 $[rrrr] = 0.024$ 、 $[rrrr / (1 - mmmm)] = 0.044$ 、 $MFR = 7.3 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、 $T_m = 81^\circ\text{C}$ であった。

なお、上記 T_m は、下記の方法により測定した。

示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製, DSC-7)を用い、試料10mgを窒素雰囲気下230℃で3分間熔融した後、1℃/分で-40℃まで降温した。さらに、-40℃で3分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られる融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップを融点(T_m)とした。

[実施例 i]

(B) 成分

立体規則性を制御された軟質ポリプロピレン系樹脂（製造例 1 で得た低結晶性ポリプロピレン造粒体、以下 F P P と略記する）：50 重量%

（C）成分

プロピレン-エチレンランダム共重合体（エチレン単位含量 4 モル%、MFR=1.3 g/10 分、 $T_m=147^{\circ}\text{C}$ 、以下「R P P」と略記する）：30 重量%

（D）成分

水素添加石油樹脂（軟化温度 125°C 、荒川化学工業（株）製、アルコン P 125、以下「水添石油樹脂」と略記する）：20 重量%

以上 3 成分からなる混合樹脂組成物を中間層として厚さ $8.6\ \mu\text{m}$ 、その両面に（A）成分として EVA（酢酸ビニル単位含量 15 重量%、 190°C 、荷重 21.18 N における MFR=2.0 g/10 分）100 重量部に防曇剤としてジグリセリンオレイン酸エステル 3.0 重量部を熔融混練した組成物の層を各々 $1.6\ \mu\text{m}$ となるように、環状三層ダイ温度 190°C 、ブローアップ比 6.0 で共押出インフレーション成形して、総厚み $12\ \mu\text{m}$ ($1.6\ \mu\text{m}/8.8\ \mu\text{m}/1.6\ \mu\text{m}$) のフィルムを得た。

〔実施例 2〕

実施例 1 で中間層に使用した 3 種の樹脂の混合比率を

（B）成分 55 重量%

（C）成分 35 重量%

（D）成分 10 重量%

に変更した以外は、実施例 1 と同様にして総厚み $12\ \mu\text{m}$ ($1.6\ \mu\text{m}/8.8\ \mu\text{m}/1.6\ \mu\text{m}$) のフィルムを得た。

〔比較例 1〕

実施例 1 で中間層に使用した 3 種の樹脂の混合比率を

(B) 成分 70 重量%

(C) 成分 30 重量%

(D) 成分 0 重量%

に変更した以外は、実施例 1 と同様にして総厚み $12\ \mu\text{m}$ ($1.6\ \mu\text{m}$ / $8.8\ \mu\text{m}$ / $1.6\ \mu\text{m}$) のフィルムを得た。

〔比較例 2〕

実施例 1 で中間層に使用した (B) 成分の代わりに立体規則性が制御された軟質ポリプロピレン系樹脂 (プロピレン単位含量: 100 モル%、 $[\text{mmmm}] = 0.445$ 、 $[\text{rrrr}] = 0.123$ 、 $[\text{rrrr} / (1 - \text{mmmm})] = 0.222$ 、 $\text{MFR} = 6\ \text{g} / 10\ \text{分}$ 、 $T_m = 158^\circ\text{C}$ 、Huntsman Polymer Corporation 製、REXflexpo W110、以下「FPO」と略記する) を用いた以外は実施例 1 と同様にして総厚み $12\ \mu\text{m}$ ($1.6\ \mu\text{m}$ / $8.8\ \mu\text{m}$ / $1.6\ \mu\text{m}$) のフィルムを得た。

〔比較例 3〕

実施例 1 で中間層に使用した 3 種の樹脂の混合比率を

(B) 成分 35 重量%

(C) 成分 30 重量%

(D) 成分 35 重量%

に変更した以外は、実施例 1 と同様にして総厚み $12\ \mu\text{m}$ ($1.6\ \mu\text{m}$ / $8.8\ \mu\text{m}$ / $1.6\ \mu\text{m}$) のフィルムを得た。

〔比較例 4〕

市販のポリ塩化ビニルストレッチフィルム (厚さ $15\ \mu\text{m}$ 、以下「PVC」と略記する) について評価を行った。

これらのフィルムについての特性、性能の測定評価結果を第1表に示す。

第1表

中間層配合(重量部)		実施例		比較例			
		1	2	1	2	3	4
FPP		50	55	70		35	PVC
FPO					50		
RPP		30	35	30	30	30	
水添石油樹脂		20	10		20	35	
25%伸張時応力 (MPa)	縦方向	7.65	7.65	7.36	10.79	6.37	11.77
	横方向	5.88	6.08	5.88	7.36	4.41	5.88
貯蔵弾性率(E')($\times 10^8$ Pa)		2.5	1.7	1.5	2.8	1.5	1.9
損失正接($\tan \delta$)(—)		0.33	0.3	0.12	0.25	0.3	0.35
原料ペレット保管性		◎	◎	◎	△	◎	—
包装機適性							
カット性		◎	○	△	◎	◎	◎
包装シワ		◎	◎	△	○	△	○
底シール 性	底折り込み安定性	◎	○	×	○	○	◎
	ヒートシール性	◎	◎	◎	◎	△	—
耐破れ性		○	◎	◎	○	△	◎
弾性回復性(最大押し込み深さ)		○ 22mm	○ 23mm	○ 25mm	△ 18mm	△ 16mm	◎ 28mm
透明性(Haze)(%)		◎ 1.2	◎ 1.2	◎ 1.0	○ 1.8	◎ 1.3	◎ 1.0
フィルム		◎	◎	◎	○	×	—
高温保管安定性							
総合評価		○	○	×	△	×	○

第2表

評価項目		◎	○	△	×
カット性		全く問題なくカットできる	カット面がやや悪いが問題ない範囲である	カットしにくく搬送で不具合が発生する	全くカットできない
包装シワ		通常の条件で全くシワが発生しない	わずかにシワがあるが問題ない範囲である	シワが面積の30%以上発生し調整しても取れない	ほぼ全面にわたりシワが発生する
底シール性	底折り込み安定性	きれいに折りたためており、ゴワつきや剥がれがない	ほぼ良好に折り込めている	フィルムがくしゃくしゃになり剥がれかかっている	フィルムが重ならず、団子状になり折り込めていない
	ヒートシール性	広い面積に渡り熱シールできており、剥がれがない	部分的にしっかり融着しており、実用上問題がない	温度が高すぎると穴があき低いと融着が不十分となる	全く融着できない
耐破れ性		全く破れが発生しない	張りの強さを上げると破れが発生する場合がある	破れが発生する頻度が10%以上である	50%以上破れが発生する

第1表より、本発明で規定する特性を有する立体規則性が制御されたポリプロピレン系樹脂と結晶性ポリプロピレン系樹脂および石油樹脂類を混合した樹脂層を中間層とし、両表面層をエチレン系重合体を主成分とする少なくとも3層から構成される積層フィルムとすることにより包装作業性、包装仕上がり、弾性回復性、底シール性、透明性などといった特性に加え、さらにフィルムの経時的な安定性にも優れた非塩ビ系ストレッチフィルムが得られることがわかる（実施例1、2）。これに対し、比較例1のように石油樹脂類が添加されていない場合には、包装機適性のうち底折り込み安定性が悪く、比較例2のように立体規則性が制御された軟質ポリプロピレン系樹脂を用いても、メソペンタッド分率[m m m m]とラセミペンタッド分率[r r r r]との関係式[r r r r

／（１－mmmm）］が０．１を超える場合には、原料ペレットの保管性が不十分であり、またパック品の弾性回復性についてもポリ塩化ビニル系フィルムよりも見劣っており、比較例３のように石油樹脂類の添加部数が規定の範囲を超える場合には、得られたフィルムの高温保管安定性が悪く、また耐破れ性などの特性についても不十分であることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、原料ペレットの保管安定性、包装作業性、包装仕上がり、弾性回復性、底シール性、透明性などが良く、さらに経時的安定性および経済性にも優れた非塩素系ストレッチフィルムが提供できる。

請求の範囲

1. 少なくとも3層から構成される積層フィルムであって、両表面層がエチレン系重合体である(A)成分を主成分とし、中間層の少なくとも1層が下記に示した(B)成分30～75重量%、(C)成分20～60重量%及び(D)成分5～30重量%を含有する樹脂組成物を主成分とする混合樹脂層からなることを特徴とするストレッチ包装用積層フィルム。

(B)成分：下記①及び②の条件を満足する立体規則性が制御されたポリプロピレン系樹脂

① ^{13}C -NMRスペクトルから求められるメソペンタッド分率[mmmm]が0.2～0.7

②ラセミペンタッド分率[rrrr]と $(1 - \text{mmmm})$ が下記の関係を満たす

$$[\text{rrrr} / (1 - \text{mmmm})] \leq 0.1$$

(C)成分：結晶融解ピーク温度が120℃以上である結晶性ポリプロピレン系樹脂

(D)成分：石油樹脂、テルペン樹脂、クマロン-インデン樹脂、ロジン系樹脂、及びそれらの水素添加誘導体の中から選ばれる少なくとも一種の樹脂

2. エチレン系重合体である(A)成分が、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体およびエチレン-メタクリル酸エステル共重合体の中から選ばれる少なくとも一種のエ

チレン系重合体である請求項 1 記載のストレッチ包装用積層フィルム。

3. エチレン系重合体である (A) 成分が、酢酸ビニル単位含有量が 5 ~ 25 重量%で、メルトフローレート (J I S K 7210、190℃、荷重 21.18 N) が 0.2 ~ 10 g / 10 分のエチレン-酢酸ビニル共重合体である請求項 2 記載のストレッチ包装用積層フィルム。

4. (C) 成分である結晶性ポリプロピレン系樹脂が、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1 共重合体およびリアクタータイプのポリプロピレン系エラストマーの中から選ばれる少なくとも一種の結晶性ポリプロピレン系樹脂である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のストレッチ包装用積層フィルム。

5. (D) 成分である樹脂が、軟化点 100 ~ 150℃の石油樹脂およびまたはその水素添加誘導体であり、混合樹脂層を構成する樹脂組成物中に 10 ~ 20 重量%混合されている請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のストレッチ包装用積層フィルム。

6. 動的粘弾性測定により周波数 10 Hz、温度 20℃で測定した貯蔵弾性率 (E') が、 $5.0 \times 10^7 \text{ Pa} \sim 5.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 、損失正接 ($\tan \delta$) が 0.2 ~ 0.8 の範囲にある請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のストレッチ包装用積層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-47383 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 12 February, 2002 (12.02.02), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 9-154479 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 17 June, 1997 (17.06.97), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 2000-44696 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 15 February, 2000 (15.02.00), Full text (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 03 October, 2003 (03.10.03)	Date of mailing of the international search report 21 October, 2003 (21.10.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09248

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-44695 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 15 February, 2000 (15.02.00), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 11-115122 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 April, 1999 (27.04.99), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 2000-272059 A (Tokuyama Corp.), 03 October, 2000 (03.10.00), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 2001-138453 A (Okamoto Industries, Inc), 22 May, 2001 (22.05.01), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 2002-225206 A (CI Sanplus Kabushiki Kaisha), 14 August, 2002 (14.08.02), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 2000-289158 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2000-52510 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 February, 2000 (22.02.00), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2000-281723 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B27/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B 1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-47383 A (出光石油化学株式会社) 200 2. 02. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P 9-154479 A (三菱樹脂株式会社) 1997. 0 6. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	J P 2000-44696 A (三菱樹脂株式会社) 2000. 02. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 10. 03

国際調査報告の発送日

21.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

荻原 ゆりか

4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-44695 A (三菱樹脂株式会社) 2000. 02. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 11-115122 A (住友化学工業株式会社) 199 9. 04. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2000-272059 A (株式会社トクヤマ) 200 0. 10. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2001-138453 A (オカモト株式会社) 200 1. 05. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2002-225206 A (シーアイソフラス株式会社) 200 2. 08. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2000-289158 A (積水化学工業株式会社) 20 00. 10. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-52510 A (住友化学工業株式会社) 200 0. 02. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-281723 A (出光石油化学株式会社) 20 00. 10. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-6